

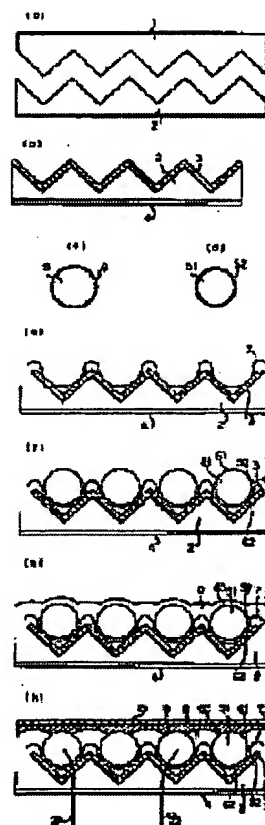
SPHERICAL OR ROD-SHAPED CRYSTAL SOLAR CELL AND ITS MANUFACTURE

Patent number: JP2000022184
Publication date: 2000-01-21
Inventor: NISHIOKA TAKASHI; YAMADA TAKUMI; KAWAKAMI GOJI; YAMADA TAKESHI
Applicant: NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE
Classification:
- International: **H01L31/04; H01L31/04;** (IPC1-7): H01L31/04
- european:
Application number: JP19980187991 19980703
Priority number(s): JP19980187991 19980703

Report a data error here

Abstract of JP2000022184

PROBLEM TO BE SOLVED: To freely prescribe the dimensions of a rod-shaped semiconductor and the arrangement condition/density onto a substrate, by arranging a second conductive layer in electrical contact at one portion of a semiconductor substrate at a part that differs from one portion of the spherical or rod-shaped semiconductor crystal in contact with a first conductive layer. **SOLUTION:** A transparent electrode 3 is glued to the inverse-pyramid-shaped structure of a first substrate 1 as a first conductive layer, and a reflection prevention film 4 is glued to the other surface at the opposite side. Then, a spin-on glass 7 is applied to the recessed and projecting surface of a first substrate 2, and a number of spherical Si consisting of an n-type layer 52 and a p-type part 51 are arranged. Then, one portion of the n-type layer 52 of each spherical Si and the transparent electrode 3 are electrically brought into contact with each other, a spin-on glass film 8 is applied and one portion 63 of a p-type exposure part 61 that is a thin part is exposed by etching, and a p electrode 9 and a high-reflection film 10 are glued as a second conductive layer on it.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 球状または棒状の複数の半導体結晶が、周期的な凹凸構造を持つ第一の基板上に配置された構造を持ち、該第一の基板に構成された周期的な凹凸構造上に第一の導電層が配置され、該第一の導電層に対し、球状または棒状の半導体結晶の一部が電気的に接触してなり、該第一の導電層と接触した、球状または棒状の半導体結晶の一部とは異なる部分の該半導体結晶の一部が電気的に接触した第二の導電層が配置されてなることを特徴とする球状または棒状結晶太陽電池。

【請求項 2】 請求項 1 記載の球状または棒状結晶太陽電池において、該球状または棒状の半導体結晶を該第一の基板面内において稠密に配列させてなることを特徴とする球状または棒状結晶太陽電池。

【請求項 3】 請求項 1 記載の球状または棒状結晶太陽電池において、該球状または棒状の半導体結晶を該第一の基板面内において互いに分離して配列させ、入射光の一部を透過させるようにしたことを特徴とする球状または棒状結晶太陽電池。

【請求項 4】 請求項 1 記載の球状または棒状結晶太陽電池において、複数の前記球状または棒状の半導体結晶を単位とし、前記単位内では各々の半導体結晶が近接あるいは接触し、前記単位間では前記半導体結晶が互いに分離し配列されてなることを特徴とする球状または棒状結晶太陽電池。

【請求項 5】 球状または棒状結晶太陽電池を製造する方法において、該球状または棒状の半導体結晶を作製する第一の工程と、該第一の基板を構成する物質に周期的な凹凸構造を付与する第二の工程と、第一の基板上の前記凹部に前記半導体結晶を落とし込ませることによりまんべんなく配列させる第三の工程を含むことを特徴とする球状または棒状結晶太陽電池の製造方法。

【請求項 6】 請求項 5 記載の球状または棒状結晶太陽電池を製造する方法において、該第一の基板を製造する際に、あらかじめ所定の周期的な凹凸構造を持つ鋳型を形成する第四の工程と、該鋳型の持つ凹凸構造を転写することにより該第一の基板を形成する第五の工程を含むことを特徴とする球状または棒状結晶太陽電池の製造方法。

【請求項 7】 請求項 6 記載の球状または棒状結晶太陽電池を製造する方法において、該鋳型における凹凸を構成する部分はシリコンからなることを特徴とする球状または棒状結晶太陽電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は基板上に接着支持された球状または棒状の半導体結晶を主たる構成要素とする太陽電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 シリコン（以下、Si と記す）を代表的

な素材とする太陽電池は、その製造・使用の過程において他の電力生成手段に比べて環境を汚染する要素が少ないという特徴から、21 世紀のエネルギー需要を支える一手段として期待を集めている。

【0003】 従来から広く実用に供されている比較的高効率の太陽電池は、比較的低価格の金属級 Si から種々の高純度化工程を経て最終的に、熔融引き上げ等によって形成した単結晶ないし多結晶 Si のバルク結晶から切り出したウェファ（典型的には 350 μm 厚）を出発素材としているため、素材ウェファ自身が高価であり、従って太陽電池素子もその分高価にならざるを得ず、普及の妨げになっていた。

【0004】 一方、太陽電池素子の低価格化をはかるため、Texas Instruments 社は、直径 1mm 弱の球状の結晶粒子を作製した。この粒子を穴のあいたアルミホイルに埋め込み、種々の素子化工程を経て太陽電池を作製した（特開平 6-13633 号参照；ここではアルミ法と呼ぶ）。

【0005】 図 5 にこのアルミ法の構成を示す。図中 121 は p 型シリコン球、122 は負極を構成するアルミ箔、123 は n 型拡散層、124 は上記負極を構成するアルミ箔 122 と正極を構成するアルミ箔 125 との間に設けられた絶縁樹脂である。そして、アルミ箔 122 に穴を形成し、そこに p 型シリコン球 121 の一部を配置するようにしている。この方法は、安い素材を出発材料としていることから、結果的に安価な太陽電池が構成される可能性はあるものの、アルミホイルへの穴あけ工程は精度が低く、かつ、球状の p 型シリコン球 121 を穴に埋め込む工程が複雑で高速かつ大量の製造には不向きであるという欠点があった。

【0006】 また、別の試みとして、網目状に編んだ支持体の上の各網目の間に球状 Si を配置したものがあった（特開平 9-162434 号参照；ここでは網目法と呼ぶ）。

【0007】 図 6 (a), (b) にこの網目法の構成を示す。(a) 図中、201 は粒状 Si セル、202 はガラス/Al/Ag からなる正極導体、203 はガラス/Ag からなる負極導体、204 はガラスからなる絶縁支持体で、絶縁支持体 204、正、負極導体 202、203 は網目状に編まれ、網目間に粒状 Si セルが配置されている。この方法では、網状支持体の作製にコストがかかるのに加えて網目の大きさの均一性に問題があり、低価格かつ高信頼性の太陽電池を提供する上で問題があった。

【0008】 また、図 6 (b) は断面構造を示す。図中 231、232 は (a) 図において粒状 Si セルを構成する p 型粒状シリコン、n 型拡散層、233 は (a) 図において負極導体 203 に相当する負極導体、234 は (a) 図において正極導体 202 に相当する正極導体、235 は p 型合金化領域、236 は封止樹脂である。そ

して、網目状の負極導体 233 と正極導体 234 と

(a) 図における絶縁支持体 204 を介し球状の p 型粒状シリコン 231 を配置・支持するようにしているが、上記した問題点がある。

【0009】上記アルミ法・網目法に共通する欠点は、それぞれの支持体（アルミホイール・網）上に球状を設計どおりの密度・配列で整然と配置することが困難であるという問題があった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】この発明は上記のことを鑑み提案されたもので、その目的とするところは、安価で高精度、高信頼性の基板で支持体が構成され、球状または棒状の半導体の寸法および基板上への配置工合・密度も自由に規定できる、球状または棒状結晶太陽電池を提供するとともに、その製造方法を提供するものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】この発明は、球状または棒状の複数の半導体結晶が、周期的な凹凸構造を持つ第一の基板上に配置された構成を持ち、該第一の基板に構成された周期的な凹凸構造上に第一の導電層が配置され、該第一の導電層に対し、球状または棒状の半導体結晶の一部が電気的に接触してなり、該第一の導電層と接触した、球状または棒状の半導体結晶の一部とは異なる部分の該半導体結晶の一部が電気的に接触した第二の導電層が配置された構成とし、上記目的を達成している。

【0012】また、上記の球状または棒状結晶太陽電池において、該球状または棒状の半導体結晶を該第一の基板面内において稠密に配列させてなることを特徴としている。

【0013】さらに、上記の球状または棒状結晶太陽電池において、該球状または棒状の半導体結晶を該第一の基板面内において互いに分離して配列させ、入射光の一部を透過させるようにしたことを特徴としている。

【0014】さらに、また、複数の前記球状または棒状の半導体結晶を単位とし、前記単位内では各々の半導体結晶が近接あるいは接触し、前記単位間では前記半導体結晶が互いに分離し配列されてなることを特徴としている。

【0015】また、製造方法としては、球状または棒状の半導体結晶を作製する第一の工程と、該第一の基板を構成する物質に周期的な凹凸構造を付与する第二の工程と、第一の基板上の前記凹部に前記半導体結晶を落とし込ませることによりまんべんなく配列させる第三の工程を含んでなる球状または棒状結晶太陽電池を製造することを特徴としている。

【0016】また、上記製造方法において、該第一の基板を製造する際に、あらかじめ所定の周期的な凹凸構造を持つ鋳型を形成する第四の工程と、該鋳型の持つ凹凸構造を転写することにより該第一の基板を形成する第五

の工程を含むことを特徴としている。

【0017】さらに、上記製造方法において、該鋳型における凹凸を構成する部分はシリコンからなることを特徴としている。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明では、要するに、表面が凹凸状をなすいわゆる逆ピラミッド形状の基板上に球状、棒状の半導体結晶を支持してなる太陽電池構造を採用している。すなわち、球状または棒状の複数の半導体結晶を、周期的な凹凸構造を持つ第一の基板上に配置された構成を持たせ、該第一の基板に構成された周期的な凹凸構造上に第一の導電層を配置し、該第一の導電層に対し、上記球状または棒状の半導体結晶の一部を電気的に接触させ、該第一の導電層と接触した、球状または棒状の半導体結晶の一部とは異なる部分の半導体結晶の一部に電気的に接触した第二の導電層を配置した構成としている。そして、凹凸構造の形状、配列、周期を適宜設定することにより、所望の特性を得ることができるようになっている。

【0019】すなわち、周期的凹凸構造とすると、その凹凸構造の寸法と合致した寸法を持つ球状または棒状の半導体結晶を、容易に該基板上に配列させることが可能である。凹凸の周期／寸法は、特に Si 製の鋳型を用いれば、既知の写真食刻技術を適用することにより、容易にかつ精密に配置工合・密度を規定でき、さらに、この鋳型構造を転写することにより、安価かつ大量に基板を提供できる。このような基板を用いることにより、目的に合致した寸法の球状または棒状結晶が任意の分布密度で配置された太陽電池を提供することができる。

【0020】

【実施例 1】図 1 (a) ~ (h) は本発明の第 1 実施例を示す。まず、(a) 図において、図中 1 は Si でなる鋳型で、既知の写真食刻技術により Si (111) 面で構成された逆ピラミッド状の凹凸構造を作製した。エッチングは水酸化カリウムにより行なった。鋳型 1 の凹凸構造は、透明ガラス 2 に転写され、これを第一の基板 2 とした。

【0021】次いで、(b) 図に示すように、該第一の基板 2 の逆ピラミッド状構造の上に太陽電池の一方の電極として使用するために第 1 の導電層として透明電極 3 を付着させ、反対側の多の面（後に太陽光の入射面となる）には反射防止膜 4 を付着させた。

【0022】一方、金属級 Si を原料として球状に加工した Si 結晶は、1100℃、10 時間の加熱処理により、(c) 図のように不純物を多く含有した表面近傍層 6 と、不純物の少ない p 形部分 5 に分離した。表面近傍層 6 をエッチング除去後、球状高純度の p 形部分 5 に対し n 形の拡散処理が行われ、(d) 図のように n 形層 52 と p 形部 51 とからなる直径 0.5 mm の球からなる球状 Si となった。

【0023】しかして、(b)図で得た第一の基板2の凹凸面に対しスピノンガラス（以下SOGという）を(e)図において符号7で示したように塗布したものへ、(d)図で用意した多数の球状Siを置いた。球状Siと逆ピラミッド形状の大きさを最適に調整することにより、各球状Siは容易にまんべんなく各ピラミッド部分に収まった。

【0024】次に、多数の球状Siの全体に圧力をかけ、約180℃に加熱することにより第一の基板2と密着させた。密着させる過程でSOG7は変型し最終的にn形層52の一部と透明電極3は電氣的に接触された。

【0025】その後、数100℃以上のSOGのガラス化処理を経るとともに、SOG7と接触していない球状Siのn形層の部分はエッチング処理が施され、(f)図に示す断面構造となった。61は、n形層52がエッチングされてp形部が露出した部分、62は、n形層52と透明電極3との電氣的接触部分である。

【0026】この構造の上に、(g)図に示すように、さらにSOG膜8を塗布した後、この層のエッチングを進めると、SOG膜8のうち厚さの薄い部分であるp形露出部61の一部63が露出してくる。

【0027】この上に、(h)図に示すように、第二の導電層としてのp電極9、高反射膜10を付着させて太陽電池を完成させる。太陽光は21、22のように入射し、反射防止膜4、逆ピラミッドによるいわゆるテクスチャ構造、球状Siによる広入射開口角等の効果の複合により高い光閉じ込めが実現され、結果的に高効率の太陽電池が実現された。Si球とSi球の間を埋めているSOG7は、各球間の絶縁性を確保すると同時に、あたかもSi集積回路(IC)におけるSi酸化絶縁膜の役割のように、Si半導体の導電層や電極をエッチングする際のマスクになっており、このような工程は、IC製造において充分成熟した技術となっており、本発明にも同様の信頼性をもって適用することができた。

【0028】本発明による方法では、球状Siの大きさに多少のゆらぎがあっても作製上の問題はなく、個々の球は一つの電池として完全に機能する。球の大きさの精度が緩いということは、球状Si形成時の価格を安価に保てるということを意味している。

【0029】また、本実施例では、透明電極3、p電極9は各球状Siに共通で、各球は並列に太陽電池を構成しているが、両電極を適宜分割して構成し、かつ球と球の間を適宜結線する加工を施す工程を交えることにより、球を直列に結合して全体として電力の高い太陽電池素子を得ることも可能である。

【0030】

【実施例2】図2は本発明の第2実施例を示す。この第2実施例の製造工程の大略は上記した第1実施例とほぼ同じであるが、本実施例では太陽光の集光性を高めるために第一の基板2の太陽光入射面を符号41で示すよう

に周期的凸面加工して反射防止膜41とするとともに、反射光を有効にSi球内に集めるために、反対側の高反射面も符号11で示すように凸面加工した。本実施例では、該球状もしくは棒状の半導体結晶の配列の周期と、入射面の凸面加工の周期が図のように一致させてあるため、符号23、24で示すように入射した太陽光は有効に球状Siに集光され、また、符号25で示すように反射した光も同様に有効に球状Siに戻り発電に寄与する。

【0031】なお、p電極は透明電極91を用いている。本実施例において、第一の基板2の厚さに対して反射防止膜41の凸面加工の曲率を最適に調整することにより有効に入射光23、24をSi球内に導くことが可能である。また、本実施例では、入射光23、24ばかりではなく、一旦Si球内を透過した光ないしはSi球間を透過した光を再度高反射膜11で反射させることにより再び有効にSi球内に導入することが可能である。この場合も透明電極91の厚さに対して高反射膜11の凸面加工の曲率を最適に調整することにより有効に反射光をSi球内に導くことが可能である。

【0032】本実施例では、上述のように、符号23、24で示すような斜入射の光も有効にSi球内に取り込まれる。このことは、日中昼の南中時近辺のみでなく朝夕の傾斜した入射光に対しても効果的に発電できることを意味している。さらに、日本の気候風土のような、雲の多い、従って直接光に比べて散乱光の成分が多い場合にも有効であることを意味している。

【0033】

【実施例3】図3(a)～(c)は本発明の第3実施例を示す。本実施例の場合、凹凸構造を有する第二の基板20は、前記第1実施例のように電極等は有さず、球状Siを配列させるために用いられる。なお、図3(a)までの工程は、図1に示した透明電極3の形成工程を除き、基本的に図1における(a)～(f)までの前記の説明と同様に進められる。ただし、球状Siのn形層52と第二の基板20は、第1の実施例とは異なり強固に密着することがないような措置が施される。これは、例えば適当な剥離材をあらかじめ塗布しておくことによって可能である。

【0034】また、図3(b)までの工程は、図1

(h)までの工程と同様であるため、同一部材は同じ符号で示し、詳細な説明は省略する。この後、第二の基板20は剥離され、次いで、n形層52の一部に透明n電極および反射防止膜(図では省略)が施されて(c)図に示すような太陽電池が完成する。本実施例の太陽電池では、Si球面自身のレンズ効果により太陽光26、27の集光性が高い。なお、上記各実施例において、半導体結晶として球状のものについて説明したが、断面が円形をなす棒状のものを用いても良い。

【0035】

【実施例 4】図 4 は本発明の第 4 実施例を示す。(a) 図は、球または棒の配列を最密充填になるように、第三の基板 30 の凹凸構造の周期、寸法を調整した。球または棒を配列させるにあたって、第三の基板 30 と同様の周期構造を持つ第二の基板（図には示されていない）を（a）図の上方部分から凹凸部を下にして、該第二の基板／球または棒／該第三の基板のようにサンドイッチ状に挟み込み、軽く押し付けることにより、球状または棒状の複数の半導体結晶を、第三の基板 30 上に過不足なく容易に配列させることができた。

【0036】最密充填を実現するには、作製する球等の直径に合わせた寸法の凹凸構造を持つ第三および第二の基板を用いればよい。図 4（a）で示すような最密充填の構成にすれば、Si 球または棒の間を透過する光がないため、より有効に太陽光を捕らえることが可能で、高い光電変換効率が達成できる。

【0037】図 4（b）のものは、（a）図とは逆に、球または棒をすきまを開けて疎に配置したものである。図中、92 は透明電極、12 は透明な保護膜である。入射する太陽光のうち、一部は符号 21、22 で示すように球状または棒状半導体に捕らえられるが、一部は 28、29 のように透過する。すなわち、全体としていわゆるシースルー形の半透明タイプの太陽電池を作ることができる。全入射光に対する透過光の割合は、球または棒の配置密度を適宜調整することによって任意に設定できる。

【0038】図 4（c）のものは、（a）、（b）とは異なる配列を行った例で、Si 球または棒の配列が密な部分と疎な部分が複合する形で構成されている。すなわち、複数の前記球状または棒状の半導体結晶を単位とし、前記単位内では各々の半導体結晶が近接あるいは接触し、前記単位間では前記半導体結晶が互いに分離し配列している。なお、この図では、周期的構造を呈した基板の部分の形状は省略しており、基板は配列に対応した形状のものを作製することは言うまでもない。

【0039】この例においては、入射光 81、82、87、88 のような斜入射の場合、入射した光は大部分 Si 球または棒に捕らえられ発電に寄与するが、基板部分を透過して（第 4 図（c）では下側の領域に）ゆく光はほとんど無い。

【0040】一方、入射光 83、84、85、86 のように高度が高い光に対しては、その一部は、基板部分を通して透過する。すなわち、例えば朝夕における低高度の太陽光に対しては全体として透過が小さく、昼間の高高度の光に対してはある程度透過するような素子を形成されている。

【0041】このように、Si 球または棒の配列密度を適宜調整してやることにより様々な付加機能を有した太陽電池素子が可能である。このような配列密度の調整は、基板の凹凸構造をあらかじめ調整してやるだけで

むため、多の方法では実現が困難な配列制御を、容易かつ精密・安価に実現することができる。

【0042】ここで述べた実施例以外にも、光の入射の仕方、球または棒の配列の仕方を始め、様々な変形、応用が可能であることは言うまでも無い。

【0043】

【発明の効果】以上説明したように、本発明による球状または棒状結晶太陽電池では、出発原料が安価であるため、素子として低価格を実現できた。太陽電池の性質上も、該第一の基板が、逆ピラミッドによるいわゆるテクスチャ構造を成していること、および、球状または棒状 Si による広入射開口角等の効果の複合により高い光閉じ込めが実現され、高効率を達成することができた。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の第 1 実施例で、（a）～（h）はそれぞれ製造工程を示す説明図である。

【図 2】 本発明の第 2 実施例である。

【図 3】 本発明の第 3 実施例で、（a）～（c）はそれぞれ製造工程を示す説明図である。

【図 4】 本発明の第 4 実施例で（a）は球または棒の配列を最密充填にした例、（b）は球または棒をすきま開けて疎に配列した例、（c）は球または棒の配列を蜜と疎との複合とした例を示す。

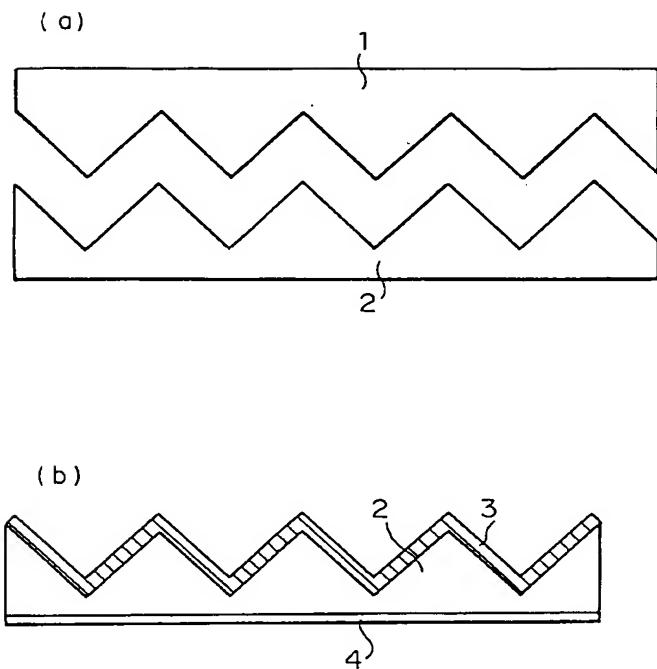
【図 5】 アルミ法と称する一従来例を示す。

【図 6】 （a）は網目法と称する一従来例、（b）は断面構造図例を示す。

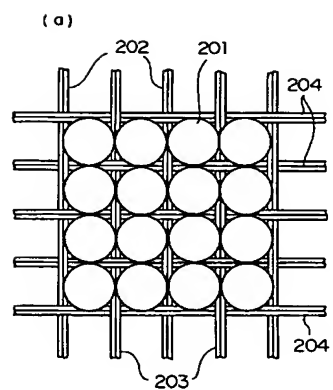
【符号の説明】

- | | |
|--|---------------------------|
| 1 | Si でなる鋳型 |
| 2 | 第一の基板（透明ガラス） |
| 3 | 透明電極 |
| 4, 41 | 反射防止膜 |
| 5 | 不純物の少ない球状 Si の p 形部分 |
| 6 | 不純物を多く含有した表面近傍層 |
| 7, 8 | スピンオンガラス SOG |
| 9 | p 電極 |
| 10, 11 | 高反射膜 |
| 12 | 透明保護膜 |
| 20 | 第二の基板（球状 Si 配列例） |
| 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88 | 太陽光の入射例 |
| 30 | 第三の基板 |
| 51 | 球状 Si の p 形部 |
| 52 | 球状 Si の n 形層 |
| 61 | n 形層がエッチングされて p 形部が露出した部分 |
| 62 | n 形層と透明電極の電氣的接触部分 |
| 63 | p 形露出部 61 の一部露出部 |
| 91, 92 | 透明電極 |

【図 1】

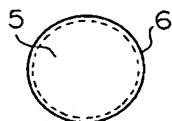


【図 6】

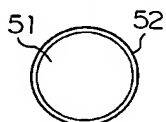


201: 粒状Siセル
 202: 正極導体 (ガラス/Al/Ag)
 203: 負極導体 (ガラス/Ag)
 204: 絶縁支持体 (ガラス)

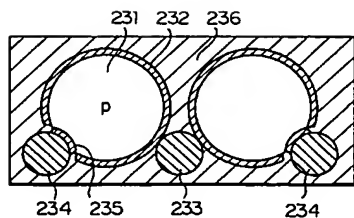
(c)



(d)

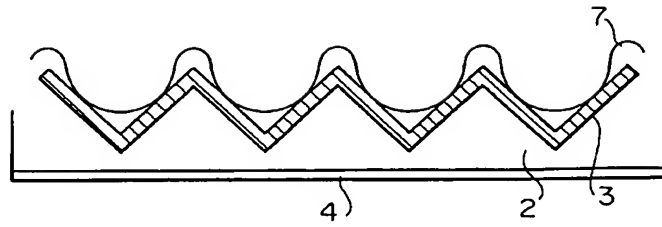


(b)

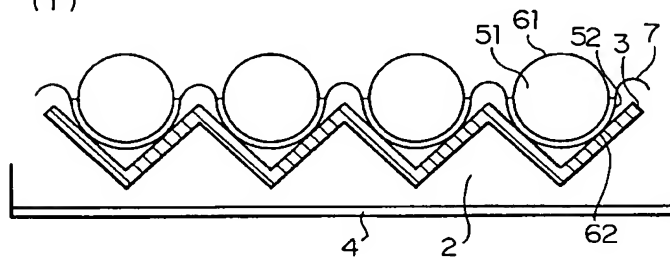


231: p型粒状シリコン
 232: n型拡散層
 233: 負極導体
 234: 正極導体
 235: p型合金化領域
 236: 封止樹脂

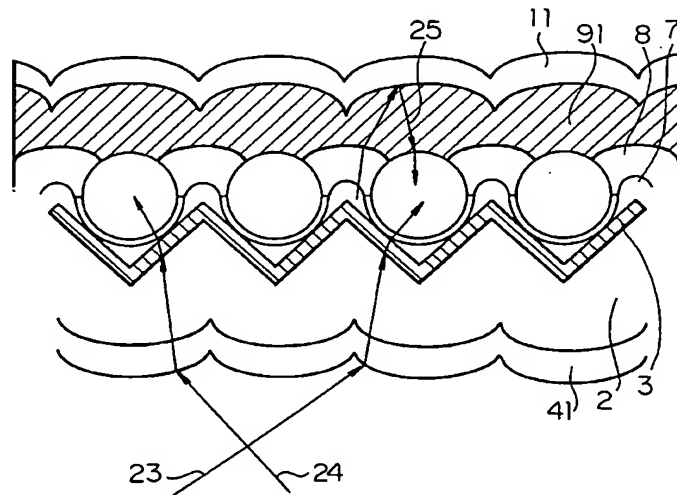
(e)



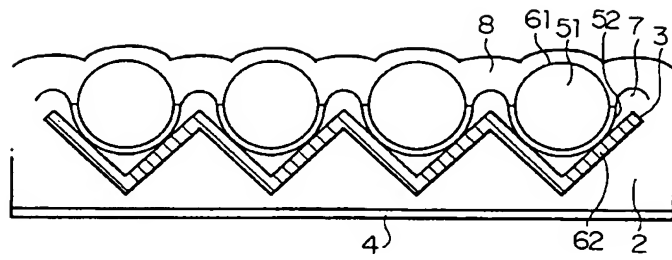
(f)



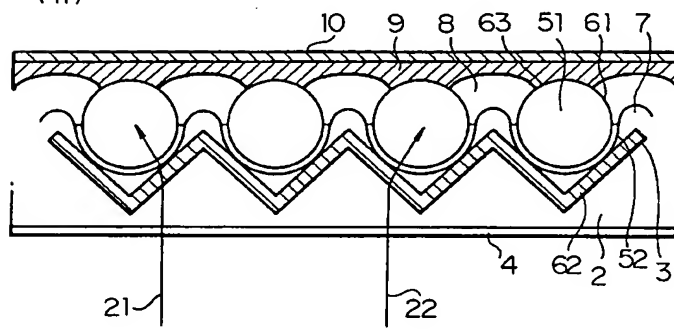
【図 2】



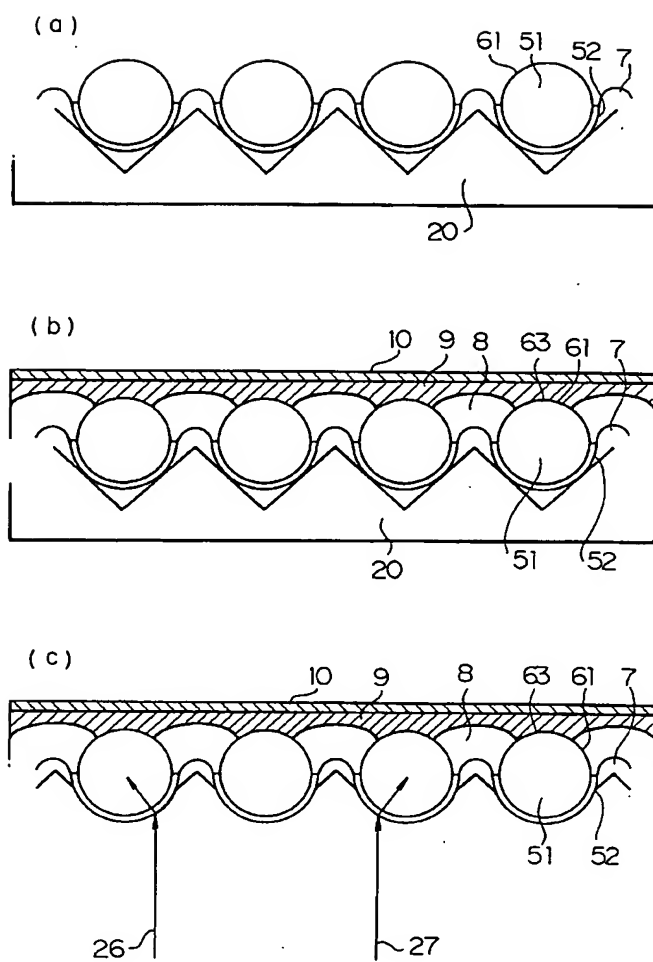
(g)



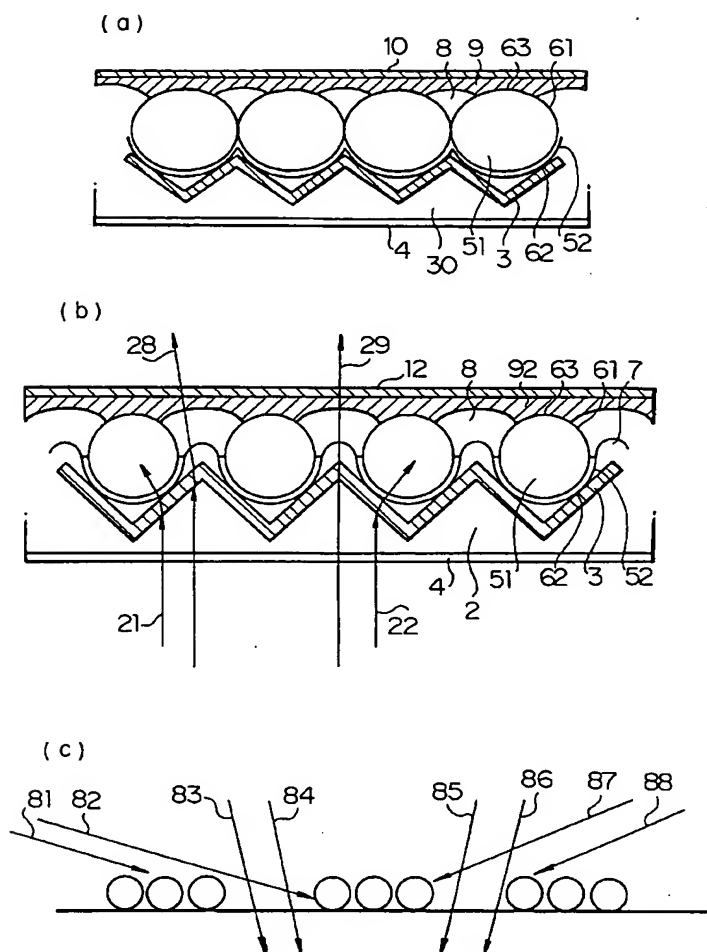
(h)



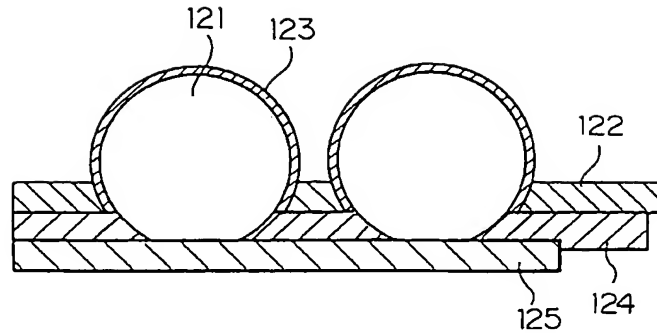
【図 3】



【図4】



【図 5】



- 121 : p型シリコン球
 122 : アルミ箔 (負極)
 123 : n型拡散層
 124 : 絶縁樹脂
 125 : アルミ箔 (正極)

【手続補正書】

【提出日】平成11年6月1日 (1999. 6. 1)

【手続補正1】

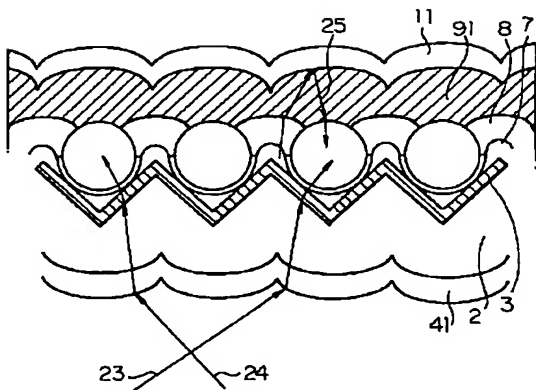
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】全図

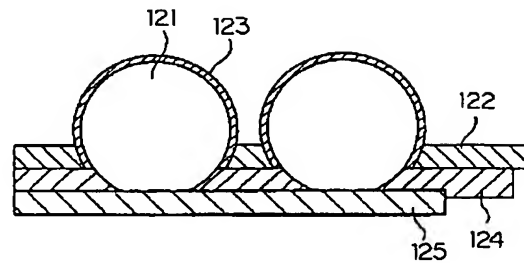
【補正方法】変更

【補正内容】

【図 2】

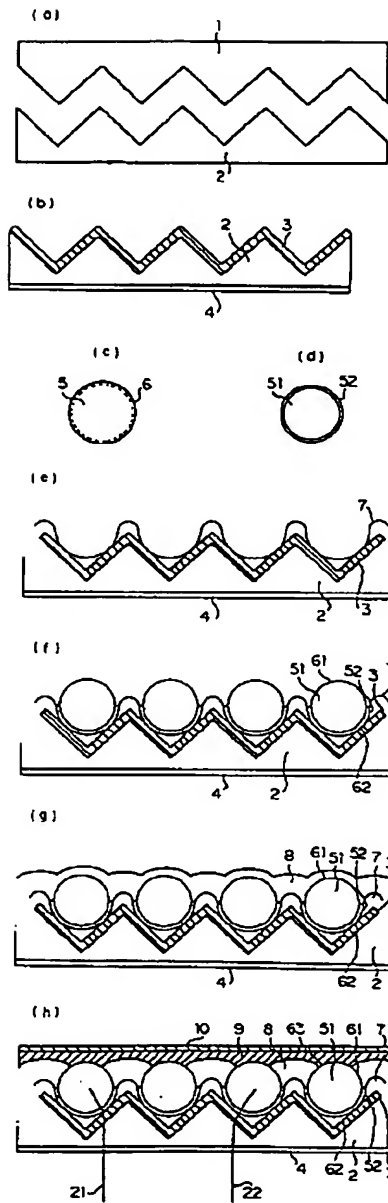


【図 5】

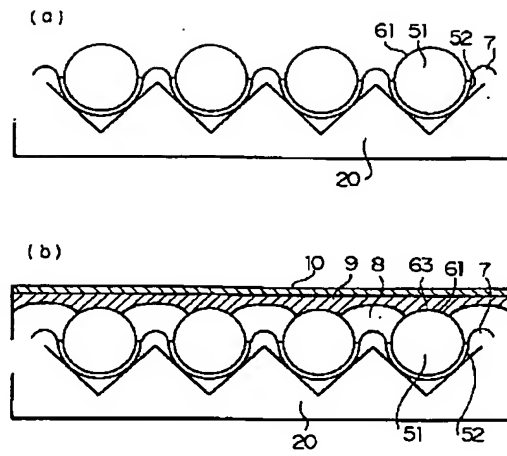


- 121 : p型シリコン球
 122 : アルミ箔 (負極)
 123 : n型拡散層
 124 : 絶縁樹脂
 125 : アルミ箔 (正極)

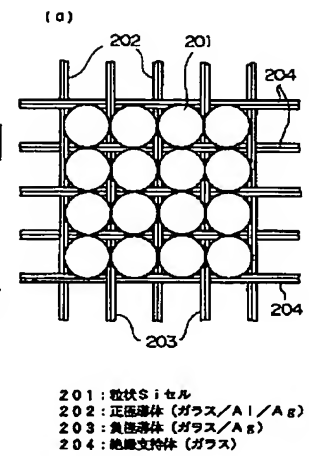
【図 1】



【図 3】

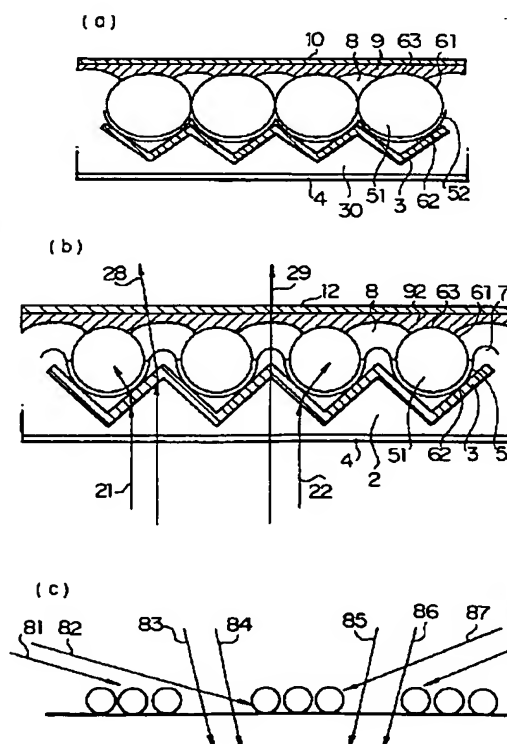


【図 6】

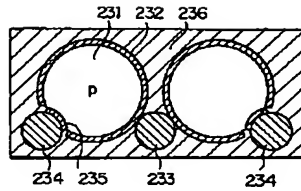


201: 粒状Siセル
 202: 正価導体 (ガラス/Al/Ag)
 203: 負価導体 (ガラス/Ag)
 204: 絶縁支持体 (ガラス)

【図 4】



(b)



231 : p型結晶シリコン
 232 : n型結晶層
 233 : 負極導体
 234 : 正極導体
 235 : p型合金化領域
 236 : 封止樹脂層

フロントページの続き

(72)発明者 川上 剛司

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本
 電信電話 株式会社内

(72)発明者 山田 武

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本
 電信電話 株式会社内

Fターム(参考) 5F051 AA02 CB02 DA20 FA02 GA03
 GA04 GA11 HA01